

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Be

Internationale Anmeldung veröffentlicht nach dem vertrag über die Internationale zusammenarbeit auf dem gebiet des patentwesens (pct)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

C09K 19/02, 19/42, G06K 19/077

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05236

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)

DE

PCT/EP98/04545

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

197 32 160.7

(30) Prioritätsdaten:

25. Juli 1997 (25.07.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH-LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JI, Li [CN/JP]; 7-23-203 Higashikurume-shi, Tokyo (JP). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Langenhainer Weg 11, D-65795 Hattersheim (DE).

Veröffentlicht

NL. PT. SE).

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC.

(54) Title: CHIP CARD WITH A BISTABLE DISPLAY

(54) Bezeichnung: CHIPKARTE MIT BISTABILER ANZEIGE

(57) Abstract

The invention relates to a chip card with a ferroelectric liquid crystal display comprising one ferroelectric liquid crystal layer. The card is characterized in that the liquid crystal layer has optical anisotropic values ≤ 0.15 around the operating temperature. The inventive chip card is particularly suited to practical application since the display can be connected at voltages ≤ 15 V, preferably ≤ 5 V. The chip card is recordable in a broad temperature range and is particularly resistant to daily stresses such as pressure, bending and thermal deformation.

(57) Zusammenfassung

Eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristaldisplay, mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht Werte der optischen Anisotropie von ≤0.15 im Bereich der Arbeitstemperatur aufweist. Die erfindungsgemäße Chipkarte ist in besonderer Weise praxistauglich, da das Display bei Spannungen ≤15 V, vorzugsweise ≤5 V geschaltet werden kann. Sie ist in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung oder thermische Deformation.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

101	VOIOIIOIIIIIIAIOII.		÷				
AL	Albanien	RS	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litanen	SK	Slowakei
ΑT	Osterreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MIK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Trland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

Beschreibung

Chipkarte mit bistabiler Anzeige

Unter einer Chipkarte versteht man eine Karte, üblicherweise aus Kunststoff und im Kreditkartenformat, versehen mit einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern und/oder verarbeiten kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese-und/oder Schreibsystem.

Eine Smartcard ist eine Chipkarte, die zusätzlich Mittel zur Überprüfung /Kontrolle des Zugriffs auf die Karte enthält. Beispielsweise kann ein solches Mittel ein integrierter Schaltkreis sein, durch den kontrolliert wird, wer die gespeicherten Informationen zu welchem Zweck verwendet, wodurch die Datensicherheit erhöht werden kann.

15

20

25

30

10

Chip- bzw. Smartkarten sind, beispielsweise als Telefon- und Kreditkarten "Medicards", "Cashcards" und als Ausweise zur Zugangskontrolle, bereits in vielfältigem Einsatz.

Für die nahe Zukunft erwartet man ein weiteres Vordringen dieser Technologien in Bereiche, wie die "elektronische Brieftasche", d.h. Ersatz von Bargeld, Fahrkarten und Pay-TV.

Wünschenswert und bereits vorgeschlagen für Chipkarten ist eine permanent sichtbare elektronische Anzeige (Display) auf der Karte, die Informationen, beispielsweise über Füllstand, Restbetrag oder Datumsangaben, liefert.

Eine solche Anzeige sollte auch ohne das Anlegen einer elektrischen Spannung sichtbar sein, da weder die Dicke noch die Herstellkosten einer Karte den Einbau einer Batterie erlauben. Die Anzeige muß also eine optische Speicherfähigkeit besitzen.

2

Aus Gründen der optischen Bistabilität wurden für solche Anwendungen bisher oberflächenstabilisierte-ferroelektrische-Flüssigkristall-Displays (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Displays, SSFLCD) und Bistabil-Nematische-Anzeigen (siehe E. Lüder et al. 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109-112) sowie oberflächen- oder polymerstabilisierte-cholesterische-Texturen (SSCT oder PSCT) vorgeschlagen.

SSFLCD's sind bereits als Computerdisplays im Einsatz. Die Verwendung in Chipkarten erfordert jedoch ein beträchtlich anderes Eigenschaftsprofil, das beispielsweise nach ISO 7816 neben der optischen Speicherfähigkeit Druck- und Stoßfestigkeit, Biegsamkeit, eine niedrige Adressierspannung von vorzugsweise < 5 Volt, Lesbarkeit bei Tageslicht und besonders geringe Dicke und Gewicht umfaßt.

15

10

5

Es besteht daher ein hoher Bedarf an SSFLC-Displays bzw. an ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen (FLC) für solche Displays, die speziell den Anforderungen an Chip- oder Smartcards gewachsen sind.

- Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich ferroelektrische Flüssigkristallmischungen, die niedrige Werte der optischen Anistropie (Δn) aufweisen, in
 besonderer Weise zum Einsatz in ferroelektrischen Flüssigkristall-(FLC)-Displays für
 Chipkarten eignen.
- Gegenstand der Erfindung ist daher eine Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht Werte der optischen Anisotropie von < 0,15 im Bereich der Arbeitstemperatur aufweist.

10

15

20

25

Die erfindungsgemäße Chipkarte ist in besonderer Weise praxistauglich, da das Display bei Spannungen ≤ 15 V, vorzugsweise ≤ 5 V geschaltet werden kann. Sie ist in einem breiten Temperaturbereich beschreibbar und robust gegenüber alltagsüblichen Belastungen, wie Druck, Biegung oder Deformation durch thermische Belastung.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Display weist einen hohen Schaltwinkel, eine niedrige Schaltspannung und eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Defektlinien können unterdrückt werden. Es entstehen keine 'zig-zag' Deformationen, oder wenn, dann von derart geringer Ausprägung, daß sie nicht ins Gewicht fallen.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Chipkarte eine Smartcard.

Die optische Anisotropie beträgt vorzugsweise 0,05 bis 0,15, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,14, ganz besonders bevorzugt 0,10 bis 0,14, insbesondere 0,11 bis 0,14, im Temperaturbereich der Arbeitstemperatur des Flüssigkristalldisplays. Der Bereich der Arbeitstemperatur ist durch die Arbeitstemperaturen der Schreib-/Lesegeräte definiert und liegt somit im allgemeinen zwischen -10 und 40°C.

Der geneigt smektische, optische aktive (ferroelektrische) Flüssigkristall (FLC) besteht vorzugsweise aus einer Mischung niedermolekularer Verbindungen der unter angegebenen Formel (I) sowie möglicherweise weitere Mischungskomponenten. Arbeitsphase ist eine chiral getiltete Phase, vorzugsweise die Sc-Phase. Vorzugsweise enthalten die Mischungen eine nicht optisch aktive Basismischung, vorzugsweise in einem Anteil von > 50 %, und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen (Dotierstoffe), die selbst flüssigkristallin sein können, aber nicht flüssigkristallin sein müssen.

Die Spontanpolarisation der Mischung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 100 nCcm⁻², vorzugsweise 3 bis 60 nCcm⁻², besonders bevorzugt von 5 bis 40 nCcm⁻².

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Chipkarten-Display-Mischung geeignete Verbindungen lassen sich z. B. durch die allgemeine Formel (I) beschreiben,

$$R^{1}(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}-A^{3}-(M^{4}-A^{4})_{c}-(M^{5}-A^{5})_{d}-R^{2}$$
 (I)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R¹ ist

15

20

- a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
 Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
 - b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$
 Q R^4 R^5

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & R^5 \\
\hline
0 & 0 \\
R^3 & R^6 & R^7
\end{array}$$

$$R^3$$
 O R^4 R^5

6

R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁷ sind gleich oder verschieden

a) Wasserstoff

5

10

15

20

25

30

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind;

R² ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
- b) eine oder mehrere CH₂- -Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können;

 M^1 , M^2 , M^4 , M^5 sind gleich oder verschieden eine Einfachbindung oder -CO-O-, -CO-S-,-CS-O-, , -CS-S-, -CH₂-O-, -CH₂-S-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -C=C-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -CH₂CH₂CH₂O- , -CH₂CH₂CH₂CH₂- , (E)-CH=CHCH₂Ó- und deren spiegelbildliche Anordnungen; oder eine Einfachbindung;

A¹, A⁵ sind gleich oder verschieden

Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl, 1,3-dioxan-2,5-diyl, 5-cyano-1,3-dioxan-2,5-diyl, 1,3-dioxaborinan-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl

10

15

20

25

30

7

A², A⁴ sind gleich oder verschieden

Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl, 1,3-dioxan-2,5-diyl, 5-cyano-1,3-dioxan-2,5-diyl, 1,3-dioxaborinan-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, 1,-4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl,

- A^3 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, CF₃, OCF₃ und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können. Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, (1.3.4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6diyl, Naphthalin-1,4-diyl oder Naphthalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können
- a, b, c, d sind null oder eins und die Summe a+d ist 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R¹ ist bevorzugt

a) Wasserstoff, -F, -OCF₃, oder -CN,

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

10 R¹ ist besonders bevorzugt

5

15

20

25

- a) Wasserstoff.
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff.
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt sein kann.
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind.

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

a) Wasserstoff,

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
 b1) eine nicht terminale CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt sein kann.
- c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

R² ist bevorzugt

5

10

15

20

25

30

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder eine CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

R² ist besonders bevorzugt

- a) ein geradkettiger Alkylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- und/ oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können
- b) ein verzweigter Alkylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O- ersetzt sein können
- M¹, M², M⁴ M⁵ sind bevorzugt gleich oder verschieden
 -CO-O-, -CH₂-O-, -C≡C-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -CH₂CH₂- und deren
 spiegelbildliche Anordnung oder eine Einfachbindung.
- M¹, M², M⁴, M⁵ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden -CO-O-, -CH₂-O-, und deren spiegelbildliche Anordnung oder eine Einfachbindung.

- A¹, A², A⁴, A⁵ sind bevorzugt gleich oder verschieden

 Cyclohexan-1,4-diyl, 1,3-dioxan-2,5-diyl, 1,3-dioxaborinan-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl.
- 5 A¹, A², A⁴, A⁵ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden Cyclohexan-1,4-diyl oder 1,3-dioxan-2,5-diyl.
 - A³ ist bevorzugt 1,4-Phenylen, bei dem ein oder 2 H-Atome durch F,Cl, CN oder CH₃ ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, bei dem 1 -Atom durch F ersetzt sein kann, (1,3,4)Thiadiazol-2,5-diyl.
 - A³ ist besonders bevorzugt 1,4-Phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl
- 15 Bevorzugte Verbindungen entsprechen den Formeln (I-A1) bis (I-A7)

(I-A1)

$$R^{2}$$
 \longrightarrow M^{5} A^{3} M^{2} \longrightarrow R^{1}

20 (I-A2)

10

$$R^{2} \xrightarrow{O} M^{5} A^{3} M^{2} \xrightarrow{R^{1}}$$

(I-A3)

$$R^{1}$$
 M^{1} A^{3} M^{4} R^{2}

(I-A4)

$$R^2 \longrightarrow M^5 - A^3 M^2 \longrightarrow R^1$$

5 (I-A5)

(I-A6)

$$R^{-1}A^{-3}M^{-4}A^{-4}M^{-5}$$

(I-A7)

Besonders bevorzugte Verbindungen entsprechenden den Formeln (I-B1 bis (I-B14):

15

10

$$R^{\frac{1}{2}}$$
 \longrightarrow M^{4} \longrightarrow R^{2}

(I-B1)

$$R^2$$
 M^2 R^1

20 (I-B2)

$$R^2$$
 M^2 R^1

(I-B3)

$$R^{\frac{1}{4}}$$
 M^4 R^2

5 (I-B4)

$$R^{1}$$
 \longrightarrow M^{2} \longrightarrow R^{2}

(I-B5)

$$R^2 \longrightarrow M^4 \longrightarrow R^1$$

(I-B6)

$$R^{1}$$
 M^{2}
 M^{4}
 R^{2}
(I-B7)

15

$$R^2$$
 M^4
 M^2
 R^2
 R^2
 R^2
 R^2

$$R^{\frac{1}{2}}$$
 $M^{\frac{4}{2}}$ $R^{\frac{1}{2}}$

(I-B9)

5 (I-B10)

$$R \xrightarrow{\mathsf{F}} \mathsf{N} = \mathsf{R}^2$$

(I-B11)

$$R^{\frac{1}{2}}$$

(I-B12)

10

15

$$R^{1}$$
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}

(I-B13)

$$R^{\frac{1}{N}}$$
 $R^{\frac{1}{N}}$
 $R^{\frac{1}{N}}$
 $R^{\frac{1}{N}}$
 $R^{\frac{1}{N}}$
 $R^{\frac{1}{N}}$

(I-B14)

Die erfindungsgemäß verwendeten FLC-Mischungen bestehen aus mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 30 besonders bevorzugt 4 bis 20 Komponenten.

Die Mischungen enthalten im allgemeinen 20 bis 85, vorzugsweise 30 bis 85, besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I).

Die Komponenten der Flüssigkristallmischung werden vorzugsweise ausgewählt aus den oben angeführten Verbindungen der Formel (I). Darüber hinaus können bekannte smektogene und/oder nematogene Verbindungen, vorzugsweise solche mit thermodynamisch stabilen smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen, beispielsweise der Formel (II), in der Mischung enthalten sein,

$$R^{1}(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}(-A^{3}-M^{3})_{c}-A^{4}-R^{2}$$
 (II)

in der

a,b,c gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) haben

20

5

10

15

R¹, R² gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie in Formel (I) haben, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R¹, R² Wasserstoff, -F, -CI, -CF₃, -OCF₃ oder -CN sein kann und

- M¹, M², M³ gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen wie M¹, M², M⁴, M⁵ in Formel (I) haben.
- 30
- A¹, A², A³, A⁴ gleich oder verschieden unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, CF₃, OCF₃

und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, Naphthalin-1,4-diyl oder Naphthalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können.

15

20

10

5

Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401,
 US-4 874 542 beschrieben.
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben.
- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben.
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben.
- Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller,
 Ferroelectrics 1984, 58, 3; Liq. Cryst. 1987, 2, 63; Liq. Cryst. 1989, 5, 153
 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York
 1984 beschrieben,
 - Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben,
- Biphenyle wie beispielsweise in EP-A 0 207 712 oder Adv. Lig. Cryst. Res.

16

Appl. (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,

5

- Phenylpyridine wie beispielsweise in Ferroelectrics 1996, 180, 269 oder Liq.
 Cryst. 1993, 14, 1169 beschrieben,
- Benzanilide wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1987, 2, 757 oder Ferroelectrics 1984, 58, 81 beschrieben,
 - Terphenyle wie beispielsweise in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 195, 221;
 WO-A 89/02425 oder Ferroelectrics 1991, 114, 207 beschrieben,
 - 4-Cyanocyclohexyle wie beispielsweise in Freiburger Arbeitstagung
 Fluessigkristalle 1986, 16, V8 beschrieben,
- 5-Alkylthiophencarbonsäureester wie beispielsweise in Butcher, J.L.,
 Dissertation, Nottingham 1991 beschrieben und
 - 1,2-Diphenylethane wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1991, 9, 253 beschrieben.
- 15 Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:
 - optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller,
 Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and
 Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
 - optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
 - optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954
 beschrieben,
 - optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
 - optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben,
- optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007 und
 US-5,051,506 beschrieben und

optisch aktive α-Halogencarbonsäureester, wie beispielsweise in
 US 4.855,429 beschrieben.

Besonders bevorzugte weitere Mischungskomponenten der Formel (II) sind solche der Gruppen A bis K:

A. Phenylpyrimidinderivate der Formel (III),

$$R^1-A^1-A^2-R^2$$
 (!II)

worin

5

10

15

20

25

R¹ und R² jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CO-O-, -CO-S-, S-CO-, -CHHalogen, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können und worin ein, mehrere oder alle H-Atome durch F ersetzt sein können,

A¹ 1,4-Phenylen oder eine Einfachbindung, und A²

$$- \bigvee_{N} - \bigvee_$$

oder

$$-z$$

bedeutet, wobei

- Z -O-CO-, -CO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH₂O-, -OCH₂- oder -CH₂CH₂- bedeutet.
- B. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (IV), $R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{a}(-M^{3})_{f}(-A^{4})-H \qquad (IV)$

worin bedeuten:

5

10

15

25

- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,
- A¹, A², A³, A⁴ gleich oder verschieden

 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt
 sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F
 ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome
 durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl oder
 Naphthalin-2,6-diyl,
- M¹, M², M³ gleich oder verschieden
 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder -CH₂-CH₂-,
- a, b, c, d, e, f null oder eins, unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.
- C. Siliziumverbindungen der Formel (V), $R^{1}(-A^{1})_{i}(-M^{1})_{k}(-A^{2})_{i}(-M^{2})_{m}(-A^{3})_{n}-R^{2}$ (V)

20 worin bedeuten:

- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C- Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine nicht an Sauerstoff gebundene CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂- ersetzt ist,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß i + I + n gleich 2 oder 3 ist.

D. Hydrochinonderivate der Formel (VI).

$$R^{1}-A^{1}-CO-O$$
 $O-CO-A^{2}-R^{2}$
(VI)

worin bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16, vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -O-CO-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O- ersetzt sein können,

R³ -CH₃, -CF₃ oder -C₂H₅, vorzugsweise -CH₃ oder -CF₃,

A¹, A² gleich oder verschieden

1,4-Phenylen

E. Pyridylpyrimidine der Formel (VII),

$$R^1$$
 $A=B$
 $C=D$
 R^2
 (VII)

worin bedeuten:

15

10

5

20

20

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersetzt sein können,

R¹, R² gleich oder verschieden.

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können.

10 F. Phenylbenzoate der Formel (VIII),

5

15

20

25

30

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (VIII)

wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

A gleich 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

G. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (IX),

$$R^{1}(-A)_{a}(-M^{1})_{b}(-A)_{c}(-M^{2})_{d}(-A)_{e}-R^{2}$$
 (IX)

wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht

10

15

20

25

terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste R¹, R² eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

- A 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können,
- M¹, M² gleich oder verschieden
 -CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung
- a, b, c, d, e null oder eins, unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.
- H. Optisch aktive Oxiranether der Formel (X),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O \xrightarrow{*} R^{2} R^{3}$$
(X)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-, oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe,

R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

P -CH₂- oder -CO-,

5

10

15

20

25

A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

1. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XI),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O \xrightarrow{*} R^{2} R^{3}$$
(XI)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben

- ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein

10

15

20

25

können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

J. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O$$
 R^{2}
 R^{3}

(XII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- * ein chirales Zentrum
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei R^2 und R^3 zusammen auch -(CH_2)₅- sein können,

A¹, A², A³ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt

15

sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

10 K. Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XIII),

$$R^{1}(-A^{1})_{a}(-M^{1})_{b}(-A^{2})_{c}(-M^{2})_{d}(-A^{3})_{e} - O R^{2}$$
(XIII)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- ein chirales Zentrum
 - R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂ Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können.
- 20 R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

 Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10

 C-Atomen, wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können,
- A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein

 können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M1, M2 gleich oder verschieden

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

L. (1,3,4)-Thiadiazole der Formel (XIV),

10

5

in der R¹ und R² gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 4 bis 16 C-Atomen bedeuten, worin auch eine nicht terminale $-CH_2$ -Gruppe ersetzt sein kann durch -O-, -C(=O), -C(=O)O- oder $-Si(CH_3)_2$ - und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

15

Ferner können die FLC-Mischungen neben den Komponenten der Formeln (I) und (II) noch bevorzugt enthalten

metasubstituierte Verbindungen der Formel (XV),

20

25

$$R^{8}-(A^{6})_{a}-(M^{6})_{b}-(A^{7})_{c}-(M^{7})_{d}-(A^{8})_{e}-(M^{8})_{f}$$

$$X_{4}=X_{3}$$
(XV)

worin bedeuten:

R⁸, R⁹ gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22

10

15

C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH2-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-Ooder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können,

A⁶, A⁷, A⁸ gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-

Thiadiazol-2,5-diyl, und A6 auch

$$\begin{array}{c} X_8 \\ - \langle X_5 \rangle \\ X_5 = X_6 \end{array}$$

M⁶, M⁷, M⁸ gleich oder verschieden

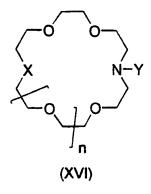
CH oder N, wobei die Zahl der N-Atome in einem Sechsring 0,1 oder 2 beträgt,

a, b, c, d, e, f null oder eins,

unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

und / oder 20

Makrocyclische Verbindungen der Formel (XVI)



mit

n:0,1

Y:-CO-(t-Butyl), -CO-(Adamantyl), -CO-Alkyl

X:-O-,-N(Y)-.

5

Die Herstellung der Komponenten der Formel (I) bis (XVI) erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart oder auch den zitierten Schriften beschrieben werden.

10

15

20

25

Die Herstellung der Mischung erfolgt nach bekannten Methoden.

Bevorzugt sind Mischungen, die 20 bis 85, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I), vorzugsweise der Formeln (IA1) bis (IB14), und 80 bis 15, vorzugsweise 60 bis 15 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (II), (XIV) und/oder (XV) enthalten.

Ebenso bevorzugt sind Mischungen, die 4 oder mehr Komponenten der Formel (I), besonders bevorzugt 4 oder mehr Komponenten der Formel (I) und 2 oder mehr Komponenten der Formel (II) enthalten.

Weiterhin bevorzugt sind Mischungen, die

eine oder mehrere Komponenten der Formel (I) enthalten, bei denen A¹, A², A³, A⁴ Cyclohexan-1,4-diyl oder 2,3-Dioxan-2,5-diyl sind,

und/oder

- eine oder mehrere Komponenten der Formel (I) enthalten, bei denen R¹ eine geradkettige Alkylgruppe von 4 bis 16 C-Atomen ist, worin auch eine nicht terminale -CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt sein kann und worin eine weitere, nicht benachbarte (nicht terminale) -CH₂-Gruppe durch -Si(CH₃)₂- ersetzt ist,
- 30 und/oder

28

eine oder mehrere Komponenten der Formel (I) enthalten, bei denen R¹ eine verzweigte Alkylgruppe von 4 bis 16 C-Atomen ist, worin auch eine nicht terminale -CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt sein kann,

und/oder

5

10

15

20

eine bis fünf Komponenten der Formel (I) enthalten, bei denen R¹ H ist.

Das erfindungsgemäß verwendete ferroelektrische Flüssigkristall (FLC)-Display enthält zwei Trägerplatten. Diese können aus Glas oder, wegen der Biegbarkeit vorzugsweise, Kunststoff bestehen oder auch jeweils eine aus Glas, die andere aus Kunststoff. Als Kunststoffe eignen sich beispielsweise bekannte Kunststoffe wie Polyarylate, Polyethersulfon, Cycloolefin-Copolymere, Polyetherimide, Polycarbonat, Polystyrol, Polyester, Polymethylmetacrylate, sowie deren Copolymere oder Blends. Die Innenseite dieser Trägerplatten sind mit leitfähig transparenten Schichten, sowie Orientierungsschichten und möglicherweise weiterer Hilfsschichten, wie Isolationsschichten, versehen.

Die Orientierungsschicht(en) sind üblicherweise geriebene Filme aus organischen Polymeren oder schräg aufgedampftem Siliziumoxid.

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1-3 µm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o.ä. kontaktiert werden. Das Display wird mit einer Spannung oder Spannungsimpulsen durch eine geeignete elektronische Schaltung angesteuert. Die Ansteuerung erfolgt im allgemeinen direkt oder als Multiplex-Ansteuerung (siehe z.B. Jean Dijon in Liquid

15

20

25

30

Crystals, Application and Uses (Ed. B. Bahadur) Vol. 1, 1990, Chapter 13, pp. 305-360) oder T. Harada, M. Taguchi, K. Iwasa, M. Kai SID 85 Digest, 131 (1985).

Der elektro-optische Effekt, der auf der Doppelbrechung des FLC Materials oder auf der anisotropen Absorption eines eingemischten dichroitischen Farbstoffs beruht, wird zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Polarisationsfolien) sichtbar. Der Elektrodenabstand beträgt im allgemeinen 1 bis 3 µm, vorzugsweise mindestens 1,5 µm, besonders bevorzugt mindestens 1,8 µm.

Das Display ist für durchfallendes Licht (transmissiv) oder, für reflektiertes Licht (reflexiv) ausgelegt.

Die Herstellung des FLC-Displays für die erfindungsgemäße Chipkarte kann somit allgemein grundsätzlich bekannten Verfahren folgen, wie sie beispielsweise bei E. Lüder et al., 1997 International Symposium, Seminar & Exhibition, Society of Information Display, Boston, Massachusetts, Artikel 9.4, SID 97 DIGEST, S. 109-112., beschrieben sind.

Zur Herstellung einer Chipkarte wird das FLC-Display in oder auf eine mit einem oder mehreren elektronischen Mikrochips versehenen Kunststoffkarte eingebettet bzw. aufgebracht.

Die Mikrochips enthalten die Programm- und/oder Speicherfunktionen, welche die gewünschte Funktion der Chipkarte gewährleisten. Solche Chips und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

Die Karte besteht im allgemeinen aus Kunststoff, vorzugsweise aus Polyvinylchlorid (PVC), Acryl-butadien-styrol-Copolymeren (ABS) oder Biopol® (ein biologisch abbaubarer Kunststoff, auf Basis nachwasender Rohstoffe, der Firma Monsanto, USA).

30

Sie enthält zudem Mittel für den elektronischen Datenaustausch mit einem externen Schreib- und/oder Lesesystem, beispielsweise elektrisch leitende Kontakte oder eine "Antenne" in Form von Flachspulen.

Die verwendeten Kunststoffkarten sind bekannt, und größtenteils kommerziell erhältlich (z.B. Gemplus, http://www.gemplus.fr).

Übliche technische Spezifikationen für erfindungsgemäße Chip- oder Smartkarten finden sich beispielsweise in:

- 10 ICC-Card Specification for Payment Systems, Fassung 3 (1996), und der darin zitierten Literatur, insbesondere:
 - Europay, MasterCard, and Visa (EMV): June 30, 1996
 Integrated Circuit Card Application Specification for Payment Systems
- 15 ISO/IEC 7813:1990
 Identification cards Financial transaction cards
 - ISO 7816:1987

 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 1: Physical characteristics
- ISO 7816-2:1988

 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 2: Dimensions and location of contacts
 - ISO/IEC 7816-3:1989

 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 3: Electronic signals and transmission protocols
 - ISO/IEC 7816-3:1992
 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 3, Amendment 1: Protocol type T=1, asynchronous half duplex block transmission protocol

31

- ISO/IEC 7816-3:1994
 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 3, Amendment 2: Protocol type selection (Draft International Standard)
- ISO/IEC 7816-4:1995

5

10

- Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
- Part 4, Inter-industry commands for interchange
- ISO/IEC 7816-5:1994
 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 5: Numbering system and registration procedure for application identifiers
- ISO/IEC 7816-6:1995

 Identification cards Integrated circuit(s) cards with contacts
 - Part 6: Inter-industry data elements (Draft International Standard).
- Die erfindungsgemäße Chipkarte eignet sich beispielsweise als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte, Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.
- Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiel 1: Mischungsbeispiel

Eine FLC-Mischung gemäß nachstehender Zusammensetzung hat die Phasenfolge

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$H_{9}C_{4}Si(CH_{3})_{2}(CH_{2})_{6}O - C_{5}H_{11}$	22,95
$H_9C_4Si(CH_3)_2(CH_2)_4O$ N	10,2
H ₉ C ₄ Si(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₆ O	6,38
$H_{11}C_5$ C_5H_{11}	6,38
H ₁₁ C ₅ —O—C ₅ H ₁₁	15,3%
$H_{17}C_8O - N - OC_{10}H_{21}$	7,92

Komponente	Gewichtsanteil [%]
H ₁₇ C ₈ O Chiral	4,95
H ₁₇ C ₈ —OF Chiral	7,2
H ₁₁ C ₅ —OF Chiral	8,1
$H_{1g}C_g$ N F O C_5H_{11}	10,0
$H_{11}C_{5}C(=0)$ N O O O O O O O	0,63

34

X -5 S_c 60 S_A 77 N 89 I . Sie weist einen Wert Δn der optischen Anisotropie (abbe-Refraktometer) von 0.121 (bei 30°C) auf. Die Spontanpolarisation beträgt 27nC/cm² bei 25°C.

5 Beispiel 2: Display und Karte

10

15

20

Eine flexible Kunststoffolie (erhältlich z.B. von der Firma Sumitomo Bakelite, Produktbezeichnung FST 5352, Dicke 100 μm, 200 Ω / Indium-Zinnoxidbeschichted) wird in einem fotolithographischen Prozeß strukturiert, so daß ein Elektrodenmuster erhalten wird. Die transparenten Leiterbahnen dieser Elektrodenstruktur werden zur elektrischen Ansteuerung des Displays verwendet. Zwei derartig strukturierte Folien, die die Ober- und Unterseite des Displays- also die Trägerplatten - bilden und in einem zusätzlichen Prozeßschritt mit einer Orientierungsschicht versehen wurden, werden mit Hilfe eines Kleberahmens zusammen gefügt und mit der Mischung aus Beispiel 1 unter Zusatz einer Konzentration von 0,5 Gew% Abstandhalter-Kugeln vom Durchmesser 2um gefüllt. Der Kleber wird durch vorsichtiges Erhitzen gehärtet, die Zelle versiegelt, die Flüssigkristallmischung bei 100 °C befüllt, durch langsames Abkühlen auf Betriebstemperatur orientiert und zwischen einem Paar Polarisationsfolien in eine 'smart cart' eingebaut. Die nach außen geführten Kontakte der Elektroden der Schaltzelle werden mit den entsprechenden Kontakten oder Flachspulen der 'smart card' verbunden. Bei Anlegen einer Spannung von 10 V läßt sich diese Zelle bei 25°C betreiben.

Patentansprüche:

5

10

15

20

25

30

- Chipkarte, enthaltend ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht Werte der optischen Anisotropie von ≤ 0,15 im Bereich der Arbeitstemperatur aufweist.
- 2. Chipkarte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Smartcard handelt.
- 3. Chipkarte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das ferroelektrische Flüssigkristalldisplay für durchfallendes Licht ausgelegt ist.
- 4. Chipkarte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das ferroelektrische Flüssigkristalldisplay für reflektiertes Licht ausgelegt ist.
- 5. Chipkarte nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß optische Anisotropie im Bereich von 0,05 bis 0,15 liegt.
- 6. Chipkarte nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält,

$$R^{1}(-A^{1}-M^{1})_{a}(-A^{2}-M^{2})_{b}-A^{3}-(M^{4}-A^{4})_{c}-(M^{5}-A^{5})_{d}-R^{2}$$
 (1)

in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R1 ist

a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN,

10

- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder
 -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,
 Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
 - b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:

$$R^3$$
 R^4
 R^5

$$\begin{array}{c|c}
R^4 & R^5 \\
\hline
O & O \\
R^3 & R^6 & R^7
\end{array}$$

$$R^3$$
 O R^4 R^5

$$O \longrightarrow O$$
 $R^3 \quad R^4$

$$R^3$$
 R^4 O O

$$R^{5}$$
 O
 O
 O

$$R^5$$

- 10 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁵ sind gleich oder verschieden
 - a) Wasserstoff
 - b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sein können,

c) R⁴ und R⁵ zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅-, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton-oder Valerolacton-System gebunden sind;

5 R² ist

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂- Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
- eine oder mehrere CH₂- -Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können;
- M¹, M², M⁴, M⁵ sind gleich oder verschieden eine Enfachbindung oder

 -CO-O-, -CO-S-,-CS-O-, , -CS-S-, -CH₂-O-, -CH₂-S-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-,

 -C≡C-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -CH₂-CH₂-CH₂- ,

 (E)-CH=CHCH₂-Ó- und deren spiegelbildliche Anordnungen; oder eine Einfachbindung;

20

10

A¹, A⁵ sind gleich oder verschieden

Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl, 1,3-dioxan-2,5-diyl, 5-cyano-1,3-dioxan-2,5-diyl, 1,3-dioxaborinan-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl

25

30

A², A⁴ sind gleich oder verschieden

Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl, 1,3-dioxan-2,5-diyl, 5-cyano-1,3-dioxan-2,5-diyl, 1,3-dioxaborinan-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, 1,-4-Phenylen, 2-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Diffuor-1,4-phenylen, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl,

 A^3 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH₃, C₂H₅, OCH₃, CF₃, OCF₃ und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F. Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6diyl, Naphthalin-1,4-diyl oder Naphthalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können

5

10

15

20

25

- a, b, c, d sind null oder eins und die Summe a+d ist 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.
- 7. Chipkarte nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallschicht 20 bis 85 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.
- 8. Verfahren zur Herstellung einer Chipkarte nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ferroelektrisches Flüssigkristalldisplay mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallschicht, die im Bereich der Arbeitstemperatur des Displays eine optische Anisotropie von ≤ 0,15 aufweist, in oder auf eine Kunststoffkarte einbettet bzw. aufbringt, wobei die Kunststoffkarte mit

40

einem integrierten Schaltkreis, welcher Informationen elektronisch speichern kann, und Mitteln zur Informationsübertragung zwischen der Karte und einem elektronischen Lese- und/oder Schreibsystem versehen ist.

- Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays mit einer optischen Anisotropie von ≤ 0,15 im Bereich der Arbeitstemperatur zur Herstellung von Chipkarten mit einer permanent ablesbaren Anzeige.
- 10. Verwendung einer Chipkarte, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
 bis 7 zur Zugangskontrolle, als Scheckkarte, elektronische Fahrkarte, Telefonkarte,
 Parkhauskarte, "elektronische Brieftasche" oder für Pay-TV.

A. CLASSI IPC 6	C09K19/02 C09K19/42 G06K19/0	77	-
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ition and IPC	
	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification	on evenois	
IPC 6	C09K G06K	ni syribulsy	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the tields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical search terms used	
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication. where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 291 259 A (SEMICONDUCTOR ENE 17 November 1988 see the whole document	RGY LAB)	1,6,10
P,A	EP 0 844 293 A (ROLIC AG) 27 May see page 5, line 21 - line 26 see claims 1,11-14	1998	1,6,8,10
·			·
Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are tisted	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d "L" docume which catatior "O" docume other r "P" docume later th	ate int which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ant referring to an oral disclosure, use, exhibition or	T" later document published after the interior priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention "X" document of particular relevance; the considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the connot be considered to involve an invo	the application but laimed invention be considered to current is taken alone laimed invention lentive step when the re other such docusts to a person skilled
_			
Name and n	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Authorized officer Puetz. C	

PCT/EP 98/04545

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0291259	Α	17-11-1988	JP	63278894 A	16-11-1988
			JP	63278895 A	16-11-1988
			JP	63280694 A	17-11-1988
			CN	1030663 A,B	25-01-1989
			DE	3852907 D	16-03-1995
			DE	3852907 T	24-05-1995
			KR	9700278 B	08-01-1997
			US	4954985 A	04-09-1990
EP 0844293	<u></u>	27-05-1998	JP	10197902 A	31-07-1998

			
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09K19/02 C09K19/42 G06K19/0)77	j
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ole)	
IPK 6	C09K G06K	·	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Wähmed de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Isma der Daterhank und euti verwendete S	ive https://ex.
Wallielia Ge	n manampingin ngchalara ku bumara aaku ombera Dalambin (k	ialie osi Dalei balik uilu evii. Veiweiloele S	octoegine)
CALCWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	o der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Nategorie	becausing on verinimating, sower entities in the Angas	e del ili Dellacia Kollinericeni 1 ene	Dell. Arapidul Ni.
Α	EP 0 291 259 A (SEMICONDUCTOR ENE 17 November 1988	RGY LAB)	1,6,10
	siehe das ganze Dokument		
P,A	 EP 0 844 293 A (ROLIC AG) 27. Mai	1998	1,6,8,10
. ,	siehe Seite 5, Zeile 21 - Zeile 2 siehe Ansprüche 1,11-14		1,0,0,10
		-	
	·		
-	•		
-	,		
	·		
	•		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand-der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der
aber n	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips o	
Anmel	dodatum variidiamtiamt vuondan jat	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	
echain	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in die das einem anderen besonderen Grund annecehon ist (wie	artindadecher Tätirdrait haruhand hatra	-htat warden
ausgel	(ithrt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit e	eit berunend betrachtet
	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	Verbindung gebracht wird und
"P" Veröffer	ntlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	-
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchemberichts
2	7. November 1998	04/12/1998	
Name und P	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Puetz, C	
	1 tan. (TO 1-10) OTO-00 IO		

Intern al Menzeichen
PCT/EP 98/04545

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0291259 A		17-11-1988	JP	63278894 A	16-11-1988
			JP	63278895 A	16-11-1988
			JP	63280694 A	17-11-1988
			CN	1030663 A,B	25-01-1989
			DE	3852907 D	16-03-1995
			DE	3852907 T	24-05-1995
			KR	9700278 B	08-01-1997
			US	4954985 A	04-09-1990
EP 0844293	Α	27-05-1998	JP	10197902 A	31-07-1998